

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 04730

(54) Procédé pour obtenir des préparations de noir de fumée contenant de l'eau.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 09 C 1/48.

(22) Date de dépôt 3 mars 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RFA, 2 mars 1979, n° P 29 08 202.8.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 39 du 26-9-1980.

(71) Déposant : Société dite : DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS
ROESSLER, résidant en RFA.

(72) Invention de : Gerhard Kühner, Wilhelm Berndt, Lothar Rothbühr et Hans Wagner.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrburger, 115, bd Haussmann, 75008 Paris.

L'invention concern un procédé permettant d'obtenir des préparations de noir de fumée contenant de l'eau.

Le noir de fumée est utilisé, dans l'industrie papetière, comme pigment noir dans la fabrication de papiers ou de cartons noirs, gris ou nuancés.

Le noir de fumée est relativement bon marché par rapport aux colorants et pigments organiques, il est absolument stable à la lumière et en présence de produits chimiques. De plus, quand on l'incorpore dans des masses de papier ou de carton, il confère à ces dernières une profondeur de coloration exceptionnelle, et présente par rapport à d'autres nuances tels que le blanc ou le marron, un pouvoir couvrant supérieur à celui obtenu avec d'autres pigments noirs.

Des noirs de fumée spéciaux permettent de fabriquer des papiers ayant une conductivité électrique définie. Les papiers pigmentés au noir de fumée sont utilisés pour des applications décoratives, pour les emballages protecteurs en photographie, aubes, câbles, et comme papier de diagrammes.

Un autre important domaine où le noir de fumée est mis en oeuvre pour obtenir des colorations noires ou grises, est l'industrie du bâtiment. On y colore des ciments ou des ciments-amiante. Il s'agit ici en particulier de la coloration de plaques de couvertures, de plaques en ciment-amiante, plaques de construction, carreaux de sol, plaques d'autoroutes, etc...

Que ce soit dans la fabrication du papier ou dans le travail du ciment et des ciments-amiante, on opère en milieu aqueux. En conséquence, le noir de fumée apportant la coloration doit répondre, aussi bien dans le cas de la coloration de papier, que dans celui de la coloration de ciment, aux exigences suivantes :

- 1.- Bonne dispersibilité dans des systèmes aqueux.
- 2.- Profondeur de coloration élevée.
- 3.- Intensité de coloration élevée.
- 4.- Résistance élevée à la lumière et aux produits chimiques.
- 5.- Faible coût.

Par profondeur de coloration on doit comprendre le noir que l'on obtient en nuance pleine, l'intensité de coloration étant l'aptitude d'un pigment noir à recouvrir le ton blanc d'un pigment blanc ou celui d'un papier ou d'un ciment.

Malgré des avantages incontestables, l'application du noir de fumée soulève des problèmes. Le noir de fumé a par lui-même un caractère hydrophobe, et de ce fait, n peut être dispersé sans difficulté dans les systèmes aqueux. Comme des quantités infinies de noir de fumée donnent déjà des colorations intenses, et que les poudres courantes de noir de fumée dégagent facilement de la poussière, la manipulation du noir de fumée conduit à un encrassement considérable des lieux de fabrication, et incommode fortement ceux qui y sont employés.

En particulier, quand on doit incorporer dans du ciment du noir de fumée en poudre sèche, on rencontre des difficultés dues à la faible densité apparente du noir de fumée et à la densité apparente élevée du ciment. Cette différence de densité a pour conséquence que le noir de fumée surnage et qu'il se mouille difficilement.

Même la transformation du noir de fumée en perles sèches ne donne pas une solution satisfaisante dans ce cas. Même le noir de fumée sec en perles contient encore des parties de matière pulvérulente.

On peut sans doute consolider les perles de noir de fumée au moyen d'additifs collants et réduire ainsi la teneur en poussière à un minimum. Un tel produit sera cependant plus difficile à disperser. Cela signifie des durées de traitement prolongées ou l'utilisation d'appareils de dispersion coûteux.

Le noir de fumée pulvérulent et le noir de fumée en perles sont les deux seules formes permettant de fabriquer et emballer le noir de fumée en une seule étape. Cependant, pour éviter le dégagement de poussière, on peut intercaler une étape où l'on traite le noir de fumée avec de l'eau et des agents dispersants pour le transformer en dispersions pulvérulentes ou fluides.

Cette étape supplémentaire de fabrication implique néanmoins que le noir de fumée déjà fabriqué soit retiré de son emballage primitif, qu'il soit traité avec de l'eau et, éventuellement, avec un agent mouillant, dans des broyeurs verticaux ou dans des agitateurs à dispersion à grande vitesse, et qu'il soit de nouveau réemballé.

Il peut encore être nécessaire ici d'ajouter des post-traitements tels qu'un brayage ou une centrifugation.

Il est évident que ces opérations supplémentaires augmentent la durée et le coût de fabrication.

La transformation du noir de fumée en perles au moyen d'un granulateur à pointes est décrite dans Ullmans
5 Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ème édition, volume 14, pages 639-640.

Or on a constaté avec surprise que l'éventail de mise en oeuvre des machines à perler habituellement utilisées pour la fabrication de noir de fumée granulé peut être élargi
10 en modifiant le rapport noir de fumée/eau. On peut alors fabriquer en continu des préparations aqueuses de noir de fumée ne dégageant pas de poussière, de caractère pulvérulent, perlé ou fluide.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir
15 que lors de la fabrication de noir de fumée par le procédé dit "furnace" à la flamme ou à partir de gaz, on puisse fabriquer des préparations contenant du noir de fumée, en une seule opération, en continu, et sans mettre en oeuvre des machines supplémentaires. A cet effet, selon le procédé de l'invention,
20 on produit du noir de fumée par le procédé furnace à la flamme ou avec du gaz dans une opération de fabrication continue, on le sépare des gaz de rejet, on l'introduit en continu dans une machine à perler utilisée pour la fabrication de noir de fumée en granules et prépare dans ces machines à perler, par addition
25 appropriée d'eau un produit de bonne dispersibilité, ne dégageant pas de poussière, à caractère pulvérulent, perlé ou fluide, puis on emballe ce noir de fumée, la teneur en eau étant ajustée de telle façon, que les préparations contiennent entre 35 et 80 % d'eau. Dans la mesure où l'on préfère obtenir
30 des préparations très fluides, il s'est avéré efficace d'ajouter à l'eau de la machine à perler un agent mouillant ou dispersant - de préférence dissous.

On peut ainsi transformer 1.000 à 2.000 kg de noir de fumée en une préparation, dans une machine à perler qui
35 est constituée par 1 ou 2 tambours cylindriques creux dont l'intérieur contient des arbres à pointes en rotation, les deux tambours présentant par exemple une longueur de 240 cm et un diamètre de 52 cm. La vitesse de rotation des arbres à pointes peut varier entre 250 et 800 t/minute.

40 Comme agent dispersant ou mouillant on peut

utiliser en particulier des agents mouillants anioniques ou non-ioniques. Parmi les produits anioniques, les plus efficaces sont les alcoylsulfonates, les arylalcoylsulfonates, les ligninesulfonates naturels et transformés. Parmi les agents mouillants non-ioniques, les éthoxylates se sont révélés particulièrement efficaces.

Pour préparer des dispersions pouvant être pompées, la proportion d'agent mouillant doit être comprise entre 0,5 et 12 % par rapport à la quantité de noir de fumée mise en oeuvre, de préférence entre 5 et 10 %.

L'avantage du nouveau procédé réside en ce que l'on peut ainsi fabriquer des préparations de noir de fumée, ne dégageant pas de poussière, destinée aux industries du papier, du carton et du bâtiment.

- 1.- En une seule opération, sans appareil de dispersion ni installations supplémentaires.
- 2.- Sans séchage coûteux.
- 3.- Sans emballage intermédiaire.
- 4.- Sous la forme désirée, pulvérulente, perlée ou fluide, sans changement de machine.

Ces préparations de noir de fumée n'occasionnent pas de dégagement de poussière. Elles sont faciles à travailler et à disperser pour l'application.

Un avantage particulier de l'invention par rapport aux procédés avec emballage intermédiaire, réside en ce que le noir de fumée fraîchement obtenu ne s'est pas encore compacté, de sorte que l'obtention de la dispersion s'effectue très aisément, sans dépense élevée en temps ou en énergie. De plus, ces dispersions présentent un aspect remarquable, sans grumeaux.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples décrits ci-après.

EXEMPLE 1 -

Dans une installation pour la production de noir de fumée par le procédé Furnace, on obtient 950 kg par heure d'un noir de fumée présentant les caractéristiques constantes résumées ci-dessous :

- Surface déterminée à l'azote (DIN 60 132)	m^2/g	118
- Dimension des particules au microscop électronique	nm	20

5	- Indice DBP - (ASTM D 24/4-76)	ml/1 g	140
	- Intensité de coloration rapportée à JRB3 (DIN 53 204)	%	110

Ce noir de fumée est introduit dans une machine à perler à deux tambours de 240 cm de long et de 52 cm de diamètre chacune.

10 La vitesse de rotation des arbres à pointes en rotation dans les tambours est de 264 à 488 t/minute. On injecte 1.370 l d'eau par heure au moyen de deux buses. Après passage dans les deux tambours, on obtient un produit perlé, tout-à-fait exempt de poussière, d'aspect sec, et qui contient environ 59,1 % d'eau.

15 Ce produit est broyé durant 30 minutes, dans un broyeur, avec une pâte à papier ayant la composition ci-dessous, de façon à obtenir un papier contenant 5 à 10 parties en poids de noir de fumée :

35 % en poids de pâte de bois (flash-dried, non blanchie)
 20 65 % en poids de cellulose
 (B1 - Sulfite non blanchie
 +Bu - sulfate blanchie,
 1 : 1, mesurée à 36° SR)
 12,2 % en poids de l'agent colorant préparé suivant l'exemple

25 1.
 Le produit sortant du broyeur à meules est repris par la pile, on y ajoute 3 % en poids de colle à base de résine et acidifié avec 3% en poids d'alun.

30 La pâte à papier est alors transformée en papier dans un appareil dit "Rapid Köthen", les feuilles étant réglées à 100 g/m².

Grâce à la forme exempte de poussière de l'agent colorant, la fabrication du papier s'effectue sans dégagement de poussière, et il se produit une coloration noire profonde, comme on peut le démontrer par la mesure de la réflectance des faces supérieure et inférieure des feuilles de papier formées ;

- 5 parties en poids de noir de fumée

réflectance face supérieure	5,5
réflectance face inférieure	5,4

- 10 parties en poids de noir de fumée	
réflectanc face supérieure	4,1
réflectance face inférieure	4,2

EXEMPLE 2 -

5 A titre de comparaison avec l'exemple 1, on introduit le même noir de fumée sous forme pulvérulente dans le mélange de papier.

Il s'en suit un encrassement considérable que l'on ne peut tolérer lorsqu'on fabrique simultanément du papier blanc et du papier gris/noir.

Après avoir fabriqué le papier comme dans l'exemple 1, on prépare des échantillons de papier contenant également 5 et 10 parties en poids de noir de fumée.

Les réflectances obtenues sont présentées dans le tableau comparatif.

	Noir de fumée pulvérulente	Préparation d noir de fumé Exemple 1
- 5 parties en poids de noir de fumée		
20 réflectance face supérieure	5,6	5,5
réflectance face inférieure	5,5	5,4
- 10 parties en poids de noir de fumée		
25 réflectance face supérieure	4,2	4,1
réflectance face inférieure	4,1	4,2

Comme les valeurs plus faibles de la réflectance correspondent à un noircissement plus important, on peut dire que dans cet exemple, au moyen de la préparation de noir de fumée suivant l'exemple 1.

- a) toutes les difficultés liées au dégagement de poussière sont éliminées,
- b) il se produit une bonne dispersion,
- c) le produit selon l'invention donne une profondeur de coloration au moins égale, mais généralement plus élevée que le noir de fumée en poudre.

EXEMPLE 3 -

Le mode opératoire suivant l'exemple 1 permet de fabriquer un agent colorant, qui permet de travailler sans poussière lors de la dispersion dans le broyeur. Cependant, dans

de nombreux usines à papier, on ne dispose pas de broyeurs, et les additifs doivent être introduits dans la pile ou dans les cuves.

- 5 Dans ce cas, il n'est pas seulement nécessaire de disposer d'une forme exempte de poussière de l'agent colorant, mais ce dernier doit se disperser de façon uniforme sans apport mécanique important. On ne peut le demander qu'à des liquides pouvant être pompés.

- 10 A cet effet, on réalise une expérience pour l'obtention d'une dispersion de noir de fumée pouvant être pompée. On produit, dans une installation de production de noir Furnace, 1300 kg par heure d'un noir de fumée ayant les caractéristiques suivantes :

15	- Surface déterminée à l'azote	m ² /g	85
	- dimension des particules au microscope électronique	nm	27
	- Indice DBP	ml/100g	98
	- intensité de coloration rapportée à JRB3	%	100

- 20 Le noir de fumée est introduit dans une machine à perler à pointes d'une longueur de 240 cm et d'un diamètre de 52 cm. L'arbre à pointe tourne à 700 tours par minute. On pulvérise par des buses, sur le noir de fumée 2.280 l d'eau contenant 102 kg de Vanisperse CB dissous dans cette eau.
- 25 Vanisperse CB est un agent dispersant anionique, à base d'acid lignine sulfonique. Il sort à la fin de la machine à perler une dispersion fluide, pouvant être pompée, de noir de fumée type Furnace et ayant une teneur en matière solide de 38 %.

- 30 Après cet essai, on a examiné la dispersion obtenue suivant l'exemple 3. Comme produit de référence, on prend un noir de fumée perlé, fabriqué avec addition de 0,5 % de mélasse calculé sur la matière solide, et présentant les caractéristiques suivantes :

35	- Surface déterminée à l'azote	m ² /g	83
	- dimension des particules au microscope électronique	nm	27
	- Indice DBP	ml/100g	100
	- intensité de coloration à JRB3	%	100

L'essai de dispersibilité s'effectue selon les prescriptions suivantes :

On mélange énergiquement la préparation de noir de fumée, dans une proportion correspondante à 2,5 g de noir de fumée sec, et 55 g de sulfite de cellulose blanchie, avec de l'eau et quand la densité de matière est de 3,4 % on agite dans un agitateur Pendraulik (agitateur à disque perforé de 4cm de diamètre), à 2100 tours par minute.

On a examiné les feuilles d'environ 100g/m² formées à partir de cette pâte. Les particules de noir de fumée non dispersées sont visibles sur le papier, elles forment des points.

L'essai donne :

- Noir de fumée perlé suivant l'exemple 3 :
 - mauvais : nombreux points (12/cm²)
- Dispersion suivant l'exemple 3 :
 - bon
 - pratiquement exempt de points (0/cm²)

20 EXEMPLE 4 -

On introduit dans une machine à perler ayant un diamètre intérieur de 200 mm, une longueur totale de 1600 mm et une longueur utile de 1080 mm.

- 25 kg d'un noir de fumée, provenant d'une installation à four travaillant en continu, et ayant les caractéristiques suivantes :

- surface sous azote	m ² /g	30
- dimension des particules au microscope électronique	nm	50
- nombre DBP	ml/100g	90
- intensité de coloration à JRB3	%	63

La vitesse de rotation de la vis est de 750 tours par minute.

On pulvérise 44 kg d'eau, dans laquelle on a dissous 2 kg de Zellpech (lignine sulfonate de calcium de hêtre). Ce mode opératoire donne un liquide pouvant être pompé, contenant environ 35 % de noir de fumée.

Afin de vérifier l'aptitude de l'agent colorant décrit précédemment à la coloration de ciment, on incorpore

cette dispersion, en la comparant avec un colorant noir du commerce, dans du ciment, et l'on évalue la répartition et la profondeur de coloration.

- 5 A cet effet, on mélange à sec une quantité d'agent colorant correspondant à 0,5 g de noir de fumée, dans 75 g de ciment blanc Dyckerhoff, puis on ajoute 25 ml d'eau (la teneur en eau de la dispersion liquide est prise en compte) et l'on continue à mélanger à l'état humide 2 x 30 secondes. On coule ensuite dans un moule et l'on fait durcir. Les blocs
- 10 moulés sont alors fendus par le milieu, et l'on évalue visuellement la qualité de la répartition de l'agent colorant.
- | | |
|--|---|
| - Colorant noir du commerce
à base du noir de fumée
de l'exemple 4 | Répartition uniforme
parfaite de l'agent colorant, aucun point noir. |
| 15 - Dispersion selon l'exemple 4 | Répartition uniforme
parfaite de l'agent colorant, aucun point noir. |

20 Les blocs de ciment moulés sont alors recouverts d'une couche d'huile, puis d'une plaque de verre, et l'on mesure la coloration au densitomètre à travers la plaque de verre.

Des valeurs élevées expriment ici une profondeur de coloration élevée.

- 25 Les valeurs obtenues sont les suivantes :
- | | |
|---|------|
| - Colorant noir du commerce à base de
noir de fumée de l'exemple 4 | 2,10 |
| - Dispersion selon l'exemple 4 | 2,11 |

30 Ces valeurs montrent que la dispersion préparée selon le procédé se répartit au moins aussi bien que le colorant noir de référence pour la coloration de ciment, et qu'elle est au moins équivalente aussi en ce qui concerne la profondeur de la coloration.

REVENDICATIONS

1.- Procédé pour obtenir des préparations de noir de fumée contenant de l'eau, caractérisé en ce que l'on fabrique du noir de fumé par le procédé Furnace, à la flamme ou avec du gaz dans un procédé de fabrication continu, le sépare des gaz de rejet, l'amène à une machine à perler utilisée pour la préparation de granules de noir de fumée, produit dans cette machine à perler, par addition déterminée d'eau, des préparations facilement dispersables, ne dégageant pas de poussière, de type pulvérulent, perlé ou fluide, puis emballe ces préparations, la teneur en eau étant ajustée de telle façon, que les préparations contiennent entre 30 et 80 % d'eau.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on incorpore des agents mouillants et/ou dispersants durant la fabrication, de préférence en solution aqueuse.

3.- Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que, comme agent dispersant on utilise des acides lignines sulfoniques.

4.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le noir de fumée utilisé présente les propriétés suivantes :

25	- surface déterminée à l'azote	m ² /g	25-130
	- dimension des particules au microscope électronique	nm	18-55
	- indice DBP	ml/100g	45-100
	- intensité de coloration à JRB3	%	60-120

5.- Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que l'on utilise un noir de fumée dont l'indice DBP est de 90 à 140 ml pour 100 g.

6.- Préparations de noir de fumée contenant de l'eau bien dispersables, caractérisées en ce qu'elles sont obtenues par le procédé décrit ci-dessus.

7.- Dispersions de noir de fumée contenant de l'eau, bien dispersables, suivant la revendication 5, caractérisées en ce qu'on les utilise comme agents colorants dans les industries du papier, du carton ou du ciment.